

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-308875
(P2003-308875A)

(43)公開日 平成15年10月31日(2003.10.31)

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テーマコード*(参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-115896(P2002-115896)

(22)出願日 平成14年4月18日(2002.4.18)

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 森 澄男

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(74)代理人 100096840

弁理士 後呂 和男 (外1名)

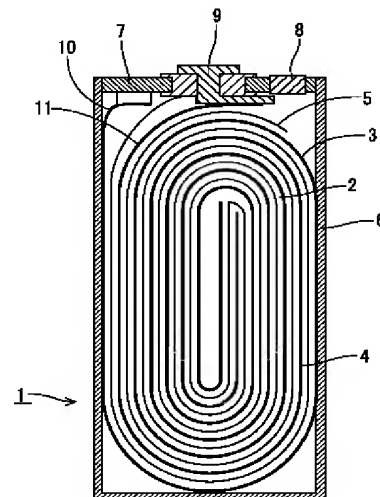
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池

(57)【要約】

【課題】 本発明は優れた高温放置特性を備えた非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 非水系二次電池1において、非水電解質が、スルホン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことにより、正極3及び負極4上に被膜が形成される。当該被膜により、高温時における電解液の分解が抑制されるので、高温放置特性が向上する。



- 1…非水系二次電池
- 2…電極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…電池蓋
- 8…正極端子
- 9…負極端子
- 10…正極リード
- 11…負極リード

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、非水電解質とからなる非水系二次電池において、前記非水電解質が、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 前記スルトン化合物が、プロパンスルトン、プロベンスルトン、ブタンスルトンのいずれかであることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 前記環状硫酸エステルが、グリコールサルフェート、プロピレングリコールサルフェートのいずれかであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の非水系二次電池。

【請求項4】 前記フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体が、クメン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンのいずれかであることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項5】 前記シクロアルキルベンゼン誘導体が、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンのいずれかであることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項6】 前記ビフェニル誘導体が、ビフェニル、2-フルオロビフェニル、2-ブロモビフェニル、2-クロロビフェニルのいずれかであることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】正極と、負極と、非水電解液とからなり、充電により繰り返し使用可能な非水系二次電池は、鉛蓄電池やニッケルカドミウム電池などの水溶液系二次電池と比べて高いエネルギー密度を有することから、民生用の携帯電話、ポータブル機器、携帯情報端末などの電源として活発に研究が行われている。

【0003】前記非水系二次電池のうち、リチウムイオンと可逆的に電気化学的反應しうる正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出しうる負極活物質を含む負極と、リチウム塩を含む非水電解質とからなるリチウムイオン電池は、高電圧、高エネルギー密度、優れたサイクル寿命、高い安全性などを備えることから、活発に研究が行われている。

【0004】前記非水電解質としては一般に、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネートなどの低粘度溶媒との混合溶媒に、 LiPF_6 や LiBF_4 などの支持塩を溶解させたものが使用されている。

【0005】前記非水系二次電池においては、優れた高温放置特性が求められている。これは、例えば、盛夏の日中に屋外駐車された自動車中に放置された携帯電話に使用される前記非水系二次電池などは、通常の使用環境から逸脱した高温環境にさらされる場合がありうるからである。

【0006】しかしながら、前記非水電解質を上記のような構成とすると、充電状態の電池を高温放置した場合、電池が膨れたり、放電容量が低下したりするなど、高温保存特性が低下するという問題点があった。

【0007】前述のように電池が膨れるのは、高温環境下に電池を放置したために電解液の蒸気圧が上昇したこと、及び電極上で電解液が分解することにより気体が発生することによると考えられる。このうち、電極上での気体の発生については、例えばEC及びEMCの2成分系の溶媒の場合、70℃以下では負極におけるメタンガス等の発生が主な原因であり、70℃を超えて温度が高くなるほど、正極における炭酸ガスの発生が主な原因となることが、我々のこれまでの検討からわかっている。

【0008】また、前述のように放電容量が低下するのは、正極及び負極上における電解液の分解反応や、電極の反応抵抗の上昇、電解液の電気伝導率の低下、セパレータの目詰まり、電池の膨れに起因する電極間の隙間増大などによると考えられる。

【0009】電池の膨れや残存放電容量の減少といった前記高温放置特性の低下は、放置温度が高いほど、また放置時間が長いほど激しい。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、優れた高温放置特性を備えた非水系二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段、及び作用・効果】上記の目的を達成するための手段として、請求項1の発明は、正極と、負極と、非水電解質とからなる非水系二次電池において、前記非水電解質が、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことを特徴とする。

【0012】非水電解質が、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種を含むことにより、70℃以下での高温放置特性

が向上する。これは、以下の理由によると考えられる。上記化合物が電解液中に含まれると、負極上で前記化合物が分解することにより負極上に被膜が形成される。当該被膜により、負極上における電解液の分解や、正極上で部分的に分解された電解液の分解に起因するメタンガス等の発生を抑制することができるのである。

【0013】他方、非水電解質が、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種を含むことにより、70℃を超える温度域での高温放置特性が向上する。これは以下の理由によると考えられる。上記化合物が電解液中に含まれると、正極上で前記化合物が分解、重合することにより正極上に被膜が形成される。当該被膜により、正極上における電解液の分解や、負極上で部分的に分解された電解液の分解に起因する炭酸ガス等の発生を抑制することができるのである。

【0014】そして、非水電解質が、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことにより、上記化合物をそれぞれ単独で使用した場合と比べて、高温放置特性が向上する。これは、以下の理由によると考えられる。

【0015】上記化合物を全く使用しない場合、高温環境下におかれた電極上では電解液の分解が進行し、その温度によってメタンガス等及び炭酸ガス等のガスが発生する。このとき、電極上では、電解液のみならず、他方の電極上で部分的に分解された電解液も、ともに分解されていると考えられる。

【0016】すなわち、70℃以下の温度領域で負極上に被膜を形成して負極上でのガス発生を抑制した場合においても、負極で部分的に分解した電解液が正極で分解することにより炭酸ガス等を発生する原因となり、70℃を超える温度領域で正極上に被膜を形成して正極上でのガス発生を抑制した場合においても、正極で部分的に分解した電解液が負極で分解することによりメタンガス等を発生する原因となる。

【0017】そして、非水電解質が、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことにより、被膜が形成された電極における電解液の分解を抑制できる。のみならず、部分的に分解された電解液が更に他極で分解されることを抑制することができる。この結果、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種のみを含んだ場合や、フェニル基に隣接する第三級

炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種のみを含んだ場合と比べて、両者の性能を足し合わせた以上に高温放置特性が向上するのである。

【0018】スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる化合物の添加量は、高温環境下における、負極上での初期放電容量を低下させずに、電解液の分解を効果的に抑制するために、総電解液量に対して0.1重量%以上5重量%以下が好ましい。特に、0.5重量%以上2重量%以下が好ましい。

【0019】フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる化合物の添加量は、高温環境下における、正極上での電解液の分解を効果的に抑制するために、総電解液量に対して2重量%以上4重量%以下が好ましい。

【0020】請求項2の発明は、請求項1に記載のものにおいて、前記スルトン化合物が、プロパンスルトン、プロペンスルトン、ブタンスルトンのいずれかであることを特徴とする。

【0021】前記スルトン化合物として上記の物質を使用することにより負極上に安定した被膜を形成できるので、高温放置特性が向上する。

【0022】請求項3の発明は、請求項1または請求項2に記載のものにおいて、前記環状硫酸エステルが、グリコールサルフェート、プロピレングリコールサルフェートのいずれかであることを特徴とする。

【0023】前記環状硫酸エステルとして上記の物質を使用することにより負極上に安定した被膜を形成できるので、高温放置特性が向上する。

【0024】請求項4の発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のものにおいて、前記フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体が、クメン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンのいずれかであることを特徴とする。

【0025】前記フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体として上記の物質を使用することにより正極上に安定した被膜を形成できるので、高温放置特性が向上する。

【0026】請求項5の発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のものにおいて、前記シクロアルキルベンゼン誘導体が、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンのいずれかであることを特徴とする。

【0027】前記シクロアルキルベンゼン誘導体として上記の物質を使用することにより正極上に安定した被膜を形成できるので、高温放置特性が向上する。

【0028】請求項6の発明は、請求項1ないし請求項

5のいずれかに記載のものにおいて、前記ビフェニル誘導体が、ビフェニル、2-フルオロビフェニル、2-ブromoビフェニル、2-クロロビフェニルのいずれかであることを特徴とする。

【0029】前記ビフェニル誘導体として上記の物質を使用することにより正極上に安定した被膜が形成されるので、高温放置特性が向上する。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を添付図面に基づいて説明する。図1は、本発明の一実施形態である角形非水系二次電池の概略断面図である。この角形非水系二次電池1は、アルミニウム箔からなる正極集電体に正極合剤を塗布してなる正極3と、銅箔からなる負極集電体に負極合剤を塗布してなる負極4とがセパレータ5を介して巻回された扁平巻状電極群2と、非水電解液とを電池ケース6に収納してなる、幅30mm×高さ48mm×厚さ4mmのものである。

【0031】電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋7がレーザー溶接によって取り付けられ、負極端子9は負極リード11を介して負極4と接続され、正極3は正極リード10を介して電池蓋と接続されている。

【0032】本発明に係る非水電解液の非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、γ-ブチrolakton、γ-バレロラクトン等の環状エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類、リン酸エチレンメチル、リン酸エチルエチレン等の環状リン酸エステル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の鎖状リン酸エステル、これらの化合物のハロゲン化物などを使用することができる。これらの有機溶媒は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】本発明に係る非水電解液の溶質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩や、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO})_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩等を挙げることができる。これらの溶質は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】本発明に係る非水電解液に添加する、スルホン化合物としては、プロパンスルホン、プロベンスルホン、ブタンスルホンのいずれかから選択して用いることができる。

【0035】本発明に係る電解液に添加する環状硫酸エ

ステルとしては、グリコールサルフェート、プロピレングリコールサルフェートのいずれかから選択して用いることができる。

【0036】本発明に係る非水電解液にはビニレンカーボネートを添加することができる。非水電解液に添加するフェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体としては、クメン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンから選択されるいずれかを用いることができる。

【0037】本発明に係る非水電解液に添加するシクロアルキルベンゼン誘導体としては、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンから選択されるいずれかを用いることができる。

【0038】本発明に係る非水電解液に添加するビフェニル誘導体としては、ビフェニル、2-フルオロビフェニル、2-ブromoビフェニル、2-クロロビフェニルから選択されるいずれかを用いることができる。これらのうち、2-フルオロビフェニル、2-ブromoビフェニル、2-クロロビフェニルがより好ましく、さらに、2-フルオロビフェニルが特に好ましい。

【0039】セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどの高分子多孔膜や不織布、ガラス繊維等の不織布、ガラス繊維と高分子繊維の不織布などを用いることができる。

【0040】正極活物質としては、層状岩塩構造を有する、一般式 LiMO_2 (Mは遷移金属)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物や、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いることができる。また、 TiO_2 、 TiS_2 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 MoO_3 などのリチウムを含まない金属カルコゲン化物を用いることができる。ただし、前記金属カルコゲン化物を用いる場合には、予めこれらの正極活物質を完全放電し、または部分的に放電して、リチウムイオンをドーブした状態としておくことが望ましい。

【0041】導電剤の種類は特に制限されず、金属であっても非金属であってもよい。金属の導電剤としては、CuやNiなどの金属元素から構成される材料を挙げることができる。また、非金属の導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの炭素材料を挙げることができる。

【0042】結着剤は、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特にその種類は制限されない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン-ブタジエン-スチ

レンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン- α -オレフィン（炭素数2~12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体等のフッ素系高分子などを用いることができる。

【0043】また、結着剤として特にリチウムイオンなどのアルカリ金属イオン伝導性を有する高分子組成物を使用することもできる。そのようなイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテルの架橋高分子化合物、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物にリチウム塩またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。これらの材料は組み合わせ使用してもよい。

【0044】正極集電体には、例えば、Al、Ta、Nb、Ti、Hf、Zr、Zn、W、Bi、およびこれらの金属を含む合金などを例示することができる。これらの金属は、電解液中での陽極酸化によって表面に不動態被膜を形成する。そのため、正極集電体と電解液との接液部分において非水電解質が酸化分解するのを有効に防止することができる。その結果、非水系二次電池のサイクル特性を有効に高めることができる。上記の金属のうち、Al、Ti、Taおよびこれらの金属を含む合金を好適に使用することができる。特にAlおよびその合金は低密度であるために他の金属を用いた場合と比べて正極集電体の質量を小さくすることができる。そのため、電池のエネルギー密度を向上させることができるので、特に好ましい。

【0045】上記のようにして得られた正極合剤を正極集電体へ塗布する場合、公知の手段によって行うことができる。混合物がスラリー状である場合は、例えばドクターブレードなどを用いて集電体上に塗布することができる。また、混合物がペースト状である場合は、例えばローラーコーティングなどによって集電体上に塗布することができる。溶媒を使用している場合は乾燥して溶媒を除去することによって、電極を作製することができる。

【0046】負極活物質としては、リチウム金属、リチウムを吸蔵・放出可能な物質であるリチウム-アルミニ

ウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金などのリチウム合金、 Li_5 (Li_3N) などの窒化リチウム、黒鉛、コークス、有機物焼成体などの炭素材料、 WO_2 、 MoO_2 、 SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 NbO_3 などの遷移金属酸化物を用いることができる。これらの負極活物質は、一種類だけを選択して使用しても良いし、二種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0047】負極集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属であるのが好ましく、これらの中では薄膜に加工しやすく安価であることから銅箔を使用するがより好ましい。

【0048】負極の製造方法は特に制限されず、上記の正極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

【0049】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではない。

【0050】＜実施例1＞正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン8重量部と、導電剤であるアセチレンブラック5重量部と、正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物87重量部とを混合してなる正極合剤に、N-メチルピロリドンを適宜加えてペースト状に調製した後、これを厚さ20 μ mのアルミニウム箔集電体の両面に塗布、乾燥することによって製作した。

【0051】負極板は、グラファイト（黒鉛）95重量%と、カルボキシメチルセルロース2重量%と、スチレンブタジエンゴム3重量%とを混合してなる負極合剤に、水を適宜加えてペースト状に調製した後、これを厚さ15 μ mの銅箔集電体上に塗布、乾燥することによって製作した。

【0052】セパレータにはポリエチレン製微多孔膜を用いた。また、電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比で3:7の割合で混合した混合溶媒に、 $LiPF_6$ を1mol/l溶解し、その総電解液量に対してプロパンスルトン0.5重量%と、シクロヘキシルベンゼン3重量%とを添加したものをを用いた。

【0053】上述の構成要素を用いて、幅30mm×高さ48mm×厚さ4mmの非水系二次電池を12セル作製した。

【0054】＜実施例2ないし66、及び比較例1ないし13＞実施例2ないし18の非水系二次電池については、電解液に添加する物質として、プロパンスルトン及びシクロヘキシルベンゼンに代えて表1に示した物質を添加した以外は、実施例1と同様にして非水系二次電池を各12セルずつ作製した。

【0055】実施例19ないし実施例30の非水系二次電池については、電解液に添加する物質として、プロパンスルトン及びシクロヘキシルベンゼンに代えて表2に示した物質を添加した以外は、実施例1と同様にして非

水系二次電池を各12セルずつ作製した。

【0056】実施例31ないし実施例48の非水系二次電池については、電解液に添加する物質として、プロパンスルトン及びシクロヘキシルベンゼンに代えて表3に示した物質を添加した以外は、実施例1と同様にして非水系二次電池を各12セルずつ作製した。

【0057】実施例49ないし実施例66の非水系二次電池については、電解液に添加する物質として、プロパンスルトン及びシクロヘキシルベンゼンに代えて表4に示した物質を添加した以外は、実施例1と同様にして非水系二次電池を各12セルずつ作製した。

【0058】比較例1ないし比較例17の非水系二次電池については、電解液に添加する物質として、プロパンスルトン及びシクロヘキシルベンゼンに代えて表5に示した物質を添加した以外は、実施例1と同様にして非水系二次電池を各12セルずつ作製した。

【0059】＜測定＞

(放電容量) 実施例1ないし66、及び比較例1ないし17の非水系二次電池について、25℃において、充電電流600mA、充電電圧4.20Vの定電流一定電圧*20

*充電で3時間充電した後、放電電流600mA、終止電圧2.75Vの条件で放電したときの放電容量を測定し、これを初期放電容量とした。

【0060】(高温放置試験) 実施例1ないし66、及び比較例1ないし17の非水系二次電池について、25℃において、充電電流600mA、充電電圧4.20Vの定電流一定電圧充電で3時間充電した。このようにして充電状態にした電池を100℃で48時間放置した後、電池厚みを測定した。また、前記充電状態にした電池を60℃で30日間放置した後、電池厚みと放電容量とを測定した。

【0061】前記60℃放置後、一度放電した後、再び充放電して測定した放電容量を、前記初期放電容量で除し、これに100を乗ずることにより、60℃放置後の容量保持率(%)を算出した。

【0062】上記測定結果を表1ないし表5にまとめた。

【0063】

【表1】

| 電池 | 添加剤1 | | 添加剤2 | | 100℃×48時間 放置後 | 60℃×30日 放置後 | |
|-------|-------------|--------------|------------------|--------------|------------------|----------------|--------------|
| | 物質名 | 添加量 (wt%) | 物質名 | 添加量 (wt%) | 電池厚み (mm) | 電池厚み (mm) | 容量保持率 (%) |
| 実施例1 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | 1,3-プロパンスルトン | 0.5 | 8.8 | 4.9 | 91 |
| 実施例2 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | 1,4-ブタンスルトン | 0.5 | 9.0 | 4.9 | 89 |
| 実施例3 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | 1,3-プロベンスルトン | 0.5 | 8.6 | 4.7 | 91 |
| 実施例4 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | グリコールサルフェート | 0.5 | 8.9 | 4.9 | 90 |
| 実施例5 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 0.5 | 9.0 | 4.9 | 90 |
| 実施例6 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | ピニレンカーボネート | 0.5 | 9.1 | 4.8 | 90 |
| 実施例7 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | 1,3-プロパンスルトン | 1 | 8.5 | 4.7 | 96 |
| 実施例8 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | 1,4-ブタンスルトン | 1 | 8.6 | 4.8 | 93 |
| 実施例9 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | 1,3-プロベンスルトン | 1 | 8.4 | 4.6 | 97 |
| 実施例10 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | グリコールサルフェート | 1 | 8.6 | 4.8 | 94 |
| 実施例11 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 8.6 | 4.8 | 94 |
| 実施例12 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | ピニレンカーボネート | 1 | 9.1 | 4.6 | 93 |
| 実施例13 | シクロペンチルベンゼン | 3 | 1,3-プロパンスルトン | 1 | 8.6 | 4.8 | 96 |
| 実施例14 | シクロペンチルベンゼン | 3 | 1,4-ブタンスルトン | 1 | 8.8 | 4.8 | 94 |
| 実施例15 | シクロペンチルベンゼン | 3 | 1,3-プロベンスルトン | 1 | 8.6 | 4.6 | 97 |
| 実施例16 | シクロペンチルベンゼン | 3 | グリコールサルフェート | 1 | 8.6 | 4.8 | 95 |
| 実施例17 | シクロペンチルベンゼン | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 8.5 | 4.7 | 94 |
| 実施例18 | シクロペンチルベンゼン | 3 | ピニレンカーボネート | 1 | 8.9 | 4.7 | 93 |

【0064】

※ ※【表2】

| 電池 | 添加剤1 | | 添加剤2 | | 100℃×48時間 放置後 | 60℃×30日 放置後 | |
|-------|-------------|--------------|------------------|--------------|------------------|----------------|--------------|
| | 物質名 | 添加量 (wt%) | 物質名 | 添加量 (wt%) | 電池厚み (mm) | 電池厚み (mm) | 容量保持率 (%) |
| 実施例19 | ビフェニル | 3 | 1,3-プロパンスルトン | 1 | 9.3 | 4.9 | 93 |
| 実施例20 | ビフェニル | 3 | 1,4-ブタンスルトン | 1 | 9.5 | 5.0 | 92 |
| 実施例21 | ビフェニル | 3 | 1,3-プロベンスルトン | 1 | 9.3 | 4.8 | 94 |
| 実施例22 | ビフェニル | 3 | グリコールサルフェート | 1 | 9.7 | 5.0 | 93 |
| 実施例23 | ビフェニル | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 9.7 | 4.9 | 93 |
| 実施例24 | ビフェニル | 3 | ピニレンカーボネート | 1 | 9.8 | 4.8 | 92 |
| 実施例25 | 2-フルオロビフェニル | 3 | 1,3-プロパンスルトン | 1 | 8.6 | 4.8 | 97 |
| 実施例26 | 2-フルオロビフェニル | 3 | 1,4-ブタンスルトン | 1 | 8.8 | 4.7 | 95 |
| 実施例27 | 2-フルオロビフェニル | 3 | 1,3-プロベンスルトン | 1 | 8.6 | 4.5 | 97 |
| 実施例28 | 2-フルオロビフェニル | 3 | グリコールサルフェート | 1 | 8.8 | 4.8 | 96 |
| 実施例29 | 2-フルオロビフェニル | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 8.8 | 4.7 | 96 |
| 実施例30 | 2-フルオロビフェニル | 3 | ピニレンカーボネート | 1 | 9.0 | 4.5 | 95 |

【0065】

★ ★【表3】

| 電池 | 添加剤1 | | 添加剤2 | | 100℃×48時間 放置後 | 60℃×30日 放置後 | |
|-------|-----------------|--------------|------------------|--------------|------------------|----------------|--------------|
| | 物質名 | 添加量 (wt%) | 物質名 | 添加量 (wt%) | 電池厚み (mm) | 電池厚み (mm) | 容量保持率 (%) |
| 実施例31 | クメン | 3 | 1,3-プロパンスルホン | 1 | 8.9 | 4.8 | 96 |
| 実施例32 | クメン | 3 | 1,4-ブタンスルホン | 1 | 9.0 | 4.9 | 94 |
| 実施例33 | クメン | 3 | 1,3-プロベンスルホン | 1 | 8.8 | 4.8 | 96 |
| 実施例34 | クメン | 3 | グリコールサルフェート | 1 | 9.1 | 4.9 | 96 |
| 実施例35 | クメン | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 9.0 | 4.8 | 95 |
| 実施例36 | クメン | 3 | ビニレンカーボネート | 1 | 9.2 | 4.7 | 94 |
| 実施例37 | 1,3-ジイソプロピルベンゼン | 3 | 1,3-プロパンスルホン | 1 | 9.1 | 4.8 | 96 |
| 実施例38 | 1,3-ジイソプロピルベンゼン | 3 | 1,4-ブタンスルホン | 1 | 9.1 | 4.9 | 94 |
| 実施例39 | 1,3-ジイソプロピルベンゼン | 3 | 1,3-プロベンスルホン | 1 | 9.0 | 4.8 | 96 |
| 実施例40 | 1,3-ジイソプロピルベンゼン | 3 | グリコールサルフェート | 1 | 9.3 | 4.9 | 95 |
| 実施例41 | 1,3-ジイソプロピルベンゼン | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 9.3 | 4.9 | 95 |
| 実施例42 | 1,3-ジイソプロピルベンゼン | 3 | ビニレンカーボネート | 1 | 9.3 | 4.8 | 94 |
| 実施例43 | 1,4-ジイソプロピルベンゼン | 3 | 1,3-プロパンスルホン | 1 | 9.1 | 4.8 | 96 |
| 実施例44 | 1,4-ジイソプロピルベンゼン | 3 | 1,4-ブタンスルホン | 1 | 9.2 | 4.8 | 95 |
| 実施例45 | 1,4-ジイソプロピルベンゼン | 3 | 1,3-プロベンスルホン | 1 | 9.0 | 4.8 | 96 |
| 実施例46 | 1,4-ジイソプロピルベンゼン | 3 | グリコールサルフェート | 1 | 9.5 | 4.9 | 96 |
| 実施例47 | 1,4-ジイソプロピルベンゼン | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 9.4 | 4.8 | 95 |
| 実施例48 | 1,4-ジイソプロピルベンゼン | 3 | ビニレンカーボネート | 1 | 9.6 | 4.7 | 94 |

【0066】

* * 【表4】

| 電池 | 添加剤1 | | 添加剤2 | | 100℃×48時間 放置後 | 60℃×30日 放置後 | |
|-------|-----------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|----------------|--------------|
| | 物質名 | 添加量 (wt%) | 物質名 | 添加量 (wt%) | 電池厚み (mm) | 電池厚み (mm) | 容量保持率 (%) |
| 実施例49 | 1-メチルプロピルベンゼン | 3 | 1,3-プロパンスルホン | 1 | 8.9 | 4.9 | 96 |
| 実施例50 | 1-メチルプロピルベンゼン | 3 | 1,4-ブタンスルホン | 1 | 9.0 | 4.9 | 95 |
| 実施例51 | 1-メチルプロピルベンゼン | 3 | 1,3-プロベンスルホン | 1 | 8.8 | 4.8 | 96 |
| 実施例52 | 1-メチルプロピルベンゼン | 3 | グリコールサルフェート | 1 | 9.1 | 4.9 | 96 |
| 実施例53 | 1-メチルプロピルベンゼン | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 9.1 | 4.7 | 96 |
| 実施例54 | 1-メチルプロピルベンゼン | 3 | ビニレンカーボネート | 1 | 9.2 | 4.8 | 95 |
| 実施例55 | 1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | 1,3-プロパンスルホン | 1 | 9.1 | 4.8 | 96 |
| 実施例56 | 1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | 1,4-ブタンスルホン | 1 | 9.3 | 4.9 | 95 |
| 実施例57 | 1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | 1,3-プロベンスルホン | 1 | 9.0 | 4.8 | 96 |
| 実施例58 | 1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | グリコールサルフェート | 1 | 9.5 | 4.9 | 96 |
| 実施例59 | 1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 9.6 | 4.9 | 95 |
| 実施例60 | 1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | ビニレンカーボネート | 1 | 9.7 | 4.8 | 96 |
| 実施例61 | 1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | 1,3-プロパンスルホン | 1 | 9.2 | 4.8 | 95 |
| 実施例62 | 1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | 1,4-ブタンスルホン | 1 | 9.1 | 4.9 | 94 |
| 実施例63 | 1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | 1,3-プロベンスルホン | 1 | 9.0 | 4.8 | 95 |
| 実施例64 | 1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | グリコールサルフェート | 1 | 9.5 | 4.9 | 95 |
| 実施例65 | 1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 9.5 | 4.9 | 95 |
| 実施例66 | 1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | ビニレンカーボネート | 1 | 9.5 | 4.8 | 94 |

【0067】

* * 【表5】

| 電池 | 添加剤1 | | 添加剤2 | | 100℃×48時間 放置後 | 60℃×30日 放置後 | |
|-------|-----------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|----------------|--------------|
| | 物質名 | 添加量 (wt%) | 物質名 | 添加量 (wt%) | 電池厚み (mm) | 電池厚み (mm) | 容量保持率 (%) |
| 比較例1 | なし | 3 | なし | — | 13.1 | 6.5 | 73 |
| 比較例2 | シクロヘキシルベンゼン | 3 | なし | — | 10.3 | 6.2 | 76 |
| 比較例3 | シクロペンチルベンゼン | 3 | なし | — | 10.4 | 6.2 | 77 |
| 比較例4 | ビフェニル | 3 | なし | — | 10.3 | 6.3 | 75 |
| 比較例5 | 2-フルオロビフェニル | 3 | なし | — | 10.4 | 6.1 | 78 |
| 比較例6 | クメン | 3 | なし | — | 10.6 | 6.2 | 77 |
| 比較例7 | 1,3-ジイソプロピルベンゼン | 3 | なし | — | 10.9 | 6.3 | 76 |
| 比較例8 | 1,4-ジイソプロピルベンゼン | 3 | なし | — | 11.0 | 6.2 | 76 |
| 比較例9 | 1-メチルプロピルベンゼン | 3 | なし | — | 10.8 | 6.3 | 76 |
| 比較例10 | 1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | なし | — | 10.9 | 6.3 | 77 |
| 比較例11 | 1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン | 3 | なし | — | 10.9 | 6.3 | 76 |
| 比較例12 | なし | — | 1,3-プロパンスルホン | 1 | 12.5 | 5.3 | 85 |
| 比較例13 | なし | — | 1,4-ブタンスルホン | 1 | 12.6 | 5.4 | 81 |
| 比較例14 | なし | — | 1,3-プロベンスルホン | 1 | 12.3 | 5.3 | 87 |
| 比較例15 | なし | — | グリコールサルフェート | 1 | 12.8 | 5.6 | 84 |
| 比較例16 | なし | — | プロピレングリコールサルフェート | 1 | 12.8 | 5.6 | 84 |
| 比較例17 | なし | — | ビニレンカーボネート | 1 | 12.7 | 5.5 | 82 |

【0068】＜結果＞

(100℃での電池膨れ) 実施例1ないし66と、比較例1とを比較すると、実施例1ないし66では電池膨れが5.8mm以下であったのに対し、比較例1では9.1mmと、著しく大きかった。これは、比較例1が、スルホン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネート、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、及びビフェニル誘導体を全く含まないことにより正極及び負極上に良好に被膜が形成されなかった結果、電解液の分★50

★解により発生したガスのために電池が膨れたことによると考えられる。

【0069】実施例1ないし66と、比較例2ないし11とを比較すると、比較例2ないし11では電池膨れが6.3mm以上と、実施例1ないし66と比べて大きかった。これは、以下の理由によると考えられる。スルホン化合物、環状硫酸エステル、及びビニレンカーボネートを含まない比較例2ないし11では、負極上に良好な被膜が形成されない。このため、高温時に、負極上におけるメタンガス等の発生を抑制することができない。し

たがって100℃においても、負極上において発生するメタンガス等により電池の膨れが大きくなるのである。

【0070】また比較例2ないし11においても、実施例1ないし66と同様に正極上には被膜が形成されているので、電池膨れの主要原因である正極からの炭酸ガス発生については抑制されていると考えられる。しかし被膜によって被覆された正極上でも、炭酸ガスの発生にまでは至らないものの、電解液の部分的な分解反応は進行していると考えられる。このような分解反応により、電解液の一部分が分解された物質が生成すると考えられる。このように電解液の一部分が分解された物質が、負極上で更に分解してメタンガス等を発生すると考えられる。実施例1ないし66では、負極上にも被膜が形成されているので、上述のような反応も抑制されるのである。

【0071】実施例1ないし66と、比較例12ないし17とを比較すると、比較例12ないし17では、電池膨れが8.3mm以上と、実施例1ないし66と比べて大きかった。これは、以下の理由によると考えられる。フェニル基に隣接する第三級炭素有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体を含まない比較例12ないし17では、正極上に良好な被膜が形成されない。このため、高温時に、正極上における炭酸ガスの発生を抑制することができない。したがって100℃放置においては、正極上において発生する炭酸ガスにより電池が膨れてしまうのである。

【0072】また比較例12ないし17においても、実施例1ないし66と同様に負極上には被膜が形成されているので、負極からのメタンガス等の発生は抑制されていると考えられる。しかし被膜によって被覆された負極上でも、メタンガス等の発生にまでは至らないものの、電解液の部分的な分解反応は進行していると考えられる。このような分解反応により、電解液の一部分が分解された物質が生成すると考えられる。このように電解液の一部分が分解された物質が、正極上で更に分解して炭酸ガス等を発生すると考えられる。実施例1ないし66では、正極上にも被膜が形成されているので、上述のような反応も抑制されるのである。

【0073】表1に示すように、60℃における長期放

置後の電池膨れについても、上記の結果と同様の結果が得られた。また、60℃における長期放置後の容量保持率についてもやはり、表1に示すように、上記の結果と同様の傾向の結果が得られた。

【0074】(まとめ)以上より、非水電解質が、スルホン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことにより、優れた高温放置特性を備えた非水系二次電池を得ることができることがわかった。

【0075】〈他の実施形態〉本発明は上記記述及び図面によって説明した実施形態に限定されるものではなく、例えば次のような実施形態も本発明の技術的範囲に含まれ、さらに、下記以外にも要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

【0076】上記した実施形態では、角形非水系二次電池1として説明したが、電池構造は特に限定されず、円筒形、袋状、リチウムポリマー電池等としてもよいことは勿論である。

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、優れた高温放置特性を備えた非水系二次電池を得ることができる。

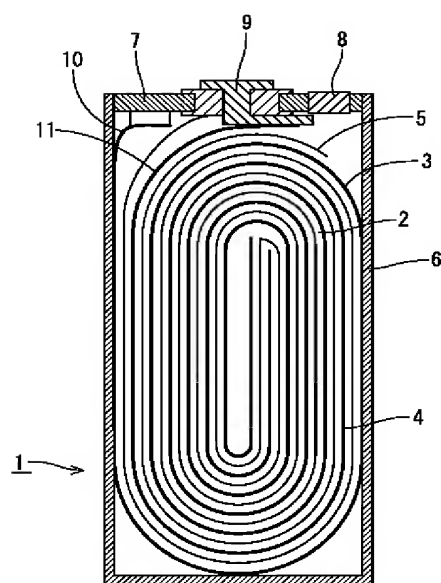
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態の角形非水系二次電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1…非水系二次電池
- 2…電極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…電池蓋
- 8…安全弁
- 9…負極端子
- 10…正極リード
- 11…負極リード

【図1】



- 1…非水系二次電池
- 2…電極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…電池蓋
- 8…安全弁
- 9…正極端子
- 10…正極リード
- 11…負極リード

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AK02 AK03 AK05 AL01
 AL02 AL06 AL07 AL12 AL18
 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
 BJ02 BJ14 BJ27 DJ09 EJ04
 EJ12

PAT-NO: JP02003308875A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003308875 A
TITLE: NONAQUEOUS SECONDARY
BATTERY
PUBN-DATE: October 31, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------|---------|
| MORI, SUMIO | N/A |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|------------------------------|---------|
| JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP2002115896

APPL-DATE: April 18, 2002

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery having superior high- temperature shelf life.

SOLUTION: The nonaqueous secondary battery 1 comprises a nonaqueous electrolyte containing at least one type selected from a sultone compound, cyclic sulfate, and vinylene carbonate and at least one type selected from an alkyl benzene derivative having tertiary carbon neighboring phenyl groups, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative, whereby coatings are formed on a positive electrode 3 and a

negative electrode 4. The coatings suppress the high-temperature decomposition of the electrolyte, resulting in improved high-temperature shelf life.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO